

WO 03/016411 A1

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG



(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Februar 2003 (27.02.2003)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/016411 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C09D 4/00, 7/13, C09J 400

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08983

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. August 2002 (10.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 40 155 8 16. August 2001 (16.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungen mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG (DE/DB); Glanauer, I., 48165 Münster (DE)

(72) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(73) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lindehof Str. 10, 40878 Ratingen (DE)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BK, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GB, GR, GT, GM, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KB, KG, KP, KR, KZ, LC, LX, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), europäisches Patent (AM, AZ, BY, BG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TO).

(85) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(86) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(87) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(88) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(89) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(90) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(91) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(92) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(93) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(94) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(95) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(96) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

(97) Erfinder und Uwe (DE/DB); Meisenburg, Uwe (DE/DB); Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE); BAUMGART, Hubert (DE/DB); Am Dornbusch, 47051 Duisburg (DE)

WO 03/016411 A1

PAT 00337

(54) Title: THERMAL COATING MATERIALS AND COATING MATERIALS THAT CAN BE CURED THERMALLY AND USING ACTINIC RADIATION AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: THERMISCHES UND MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBARE BESCHÜTTUNGSMATERIAL UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to thermal coating materials and to coating materials that can be cured thermally and using actinic radiation. Solid materials contain: (A) a binding agent from the group of polyaddition resins, polycondensation resins and copolymers of olefinically unsaturated monomers that can be physically or thermally cured, cured using actinic radiation or cured thermally and using actinic radiation and that have a stochastic, alternating, block-type structure, or are linear or branched and have a comb-type structure; and (B) nanoparticles, which have been modified by a compound (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, in which the indices and variables are defined as follows: S represents a reactive, functional group comprising a bond that can be activated by actinic radiation; L represents a bivalent, organic linking group; X represents an oxygen atom, sulphur atom or $>NR^1$, wherein R^1 = a hydrogen atom or an alkyl group; M represents a metal atom; R represents a monovalent, organic group; δ represents 1 to 5; m = 3 or 4; n stands for m = 3, 1 or 2 and n for m = 4, 1, 2 or 3. The invention also relates to the use of said materials for producing clear lacquers and coloured and/or decorative-effect multi-layer lacquers or as adhesives and sealants.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsmaterialien und ihre Verwendung. Feststoffe enthalten: (A) ein Bindemittel aus der Gruppe der physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, stochastisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammerartig aufgebauten, Polyadditions- und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und (B) Nanopartikel, die mit einer Verbindung (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben: S eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; L zweifachbindige organische vorkuppelnde Gruppe; X Sauerstoffatom, Schwefelatom oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe; M Metallatom; R einbindiger organischer Rest; δ 1 bis 5; m 3 oder 4; n für m = 3, 1 oder 2 und n für m = 4, 1, 2 oder 3; modifiziert worden sind; und ihre Verwendung für die Herstellung von Klarlacken und farb- und/oder dekorativeffektgebenden Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsmaterialien und ihre Verwendung. Feststoffe enthalten: (A) ein Bindemittel aus der Gruppe der physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, stochastisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammerartig aufgebauten, Polyadditions- und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und (B) Nanopartikel, die mit einer Verbindung (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben: S eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; L zweifachbindige organische vorkuppelnde Gruppe; X Sauerstoffatom, Schwefelatom oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe; M Metallatom; R einbindiger organischer Rest; δ 1 bis 5; m 3 oder 4; n für m = 3, 1 oder 2 und n für m = 4, 1, 2 oder 3; modifiziert worden sind; und ihre Verwendung für die Herstellung von Klarlacken und farb- und/oder dekorativeffektgebenden Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsmaterialien und ihre Verwendung. Feststoffe enthalten: (A) ein Bindemittel aus der Gruppe der physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, stochastisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammerartig aufgebauten, Polyadditions- und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und (B) Nanopartikel, die mit einer Verbindung (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben: S eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; L zweifachbindige organische vorkuppelnde Gruppe; X Sauerstoffatom, Schwefelatom oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe; M Metallatom; R einbindiger organischer Rest; δ 1 bis 5; m 3 oder 4; n für m = 3, 1 oder 2 und n für m = 4, 1, 2 oder 3; modifiziert worden sind; und ihre Verwendung für die Herstellung von Klarlacken und farb- und/oder dekorativeffektgebenden Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsmaterialien und ihre Verwendung. Feststoffe enthalten: (A) ein Bindemittel aus der Gruppe der physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, stochastisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammerartig aufgebauten, Polyadditions- und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und (B) Nanopartikel, die mit einer Verbindung (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben: S eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; L zweifachbindige organische vorkuppelnde Gruppe; X Sauerstoffatom, Schwefelatom oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe; M Metallatom; R einbindiger organischer Rest; δ 1 bis 5; m 3 oder 4; n für m = 3, 1 oder 2 und n für m = 4, 1, 2 oder 3; modifiziert worden sind; und ihre Verwendung für die Herstellung von Klarlacken und farb- und/oder dekorativeffektgebenden Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsmaterialien und ihre Verwendung. Feststoffe enthalten: (A) ein Bindemittel aus der Gruppe der physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, stochastisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammerartig aufgebauten, Polyadditions- und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und (B) Nanopartikel, die mit einer Verbindung (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben: S eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; L zweifachbindige organische vorkuppelnde Gruppe; X Sauerstoffatom, Schwefelatom oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe; M Metallatom; R einbindiger organischer Rest; δ 1 bis 5; m 3 oder 4; n für m = 3, 1 oder 2 und n für m = 4, 1, 2 oder 3; modifiziert worden sind; und ihre Verwendung für die Herstellung von Klarlacken und farb- und/oder dekorativeffektgebenden Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsmaterialien und ihre Verwendung. Feststoffe enthalten: (A) ein Bindemittel aus der Gruppe der physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, stochastisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammerartig aufgebauten, Polyadditions- und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und (B) Nanopartikel, die mit einer Verbindung (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben: S eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; L zweifachbindige organische vorkuppelnde Gruppe; X Sauerstoffatom, Schwefelatom oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe; M Metallatom; R einbindiger organischer Rest; δ 1 bis 5; m 3 oder 4; n für m = 3, 1 oder 2 und n für m = 4, 1, 2 oder 3; modifiziert worden sind; und ihre Verwendung für die Herstellung von Klarlacken und farb- und/oder dekorativeffektgebenden Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsmaterialien und ihre Verwendung. Feststoffe enthalten: (A) ein Bindemittel aus der Gruppe der physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, stochastisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammerartig aufgebauten, Polyadditions- und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und (B) Nanopartikel, die mit einer Verbindung (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben: S eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; L zweifachbindige organische vorkuppelnde Gruppe; X Sauerstoffatom, Schwefelatom oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe; M Metallatom; R einbindiger organischer Rest; δ 1 bis 5; m 3 oder 4; n für m = 3, 1 oder 2 und n für m = 4, 1, 2 oder 3; modifiziert worden sind; und ihre Verwendung für die Herstellung von Klarlacken und farb- und/oder dekorativeffektgebenden Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsmaterialien und ihre Verwendung. Feststoffe enthalten: (A) ein Bindemittel aus der Gruppe der physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, stochastisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammerartig aufgebauten, Polyadditions- und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und (B) Nanopartikel, die mit einer Verbindung (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben: S eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; L zweifachbindige organische vorkuppelnde Gruppe; X Sauerstoffatom, Schwefelatom oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe; M Metallatom; R einbindiger organischer Rest; δ 1 bis 5; m 3 oder 4; n für m = 3, 1 oder 2 und n für m = 4, 1, 2 oder 3; modifiziert worden sind; und ihre Verwendung für die Herstellung von Klarlacken und farb- und/oder dekorativeffektgebenden Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsmaterialien und ihre Verwendung. Feststoffe enthalten: (A) ein Bindemittel aus der Gruppe der physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, stochastisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammerartig aufgebauten, Polyadditions- und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und (B) Nanopartikel, die mit einer Verbindung (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben: S eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; L zweifachbindige organische vorkuppelnde Gruppe; X Sauerstoffatom, Schwefelatom oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe; M Metallatom; R einbindiger organischer Rest; δ 1 bis 5; m 3 oder 4; n für m = 3, 1 oder 2 und n für m = 4, 1, 2 oder 3; modifiziert worden sind; und ihre Verwendung für die Herstellung von Klarlacken und farb- und/oder dekorativeffektgebenden Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsmaterialien und ihre Verwendung. Feststoffe enthalten: (A) ein Bindemittel aus der Gruppe der physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, stochastisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammerartig aufgebauten, Polyadditions- und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und (B) Nanopartikel, die mit einer Verbindung (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben: S eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; L zweifachbindige organische vorkuppelnde Gruppe; X Sauerstoffatom, Schwefelatom oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe; M Metallatom; R einbindiger organischer Rest; δ 1 bis 5; m 3 oder 4; n für m = 3, 1 oder 2 und n für m = 4, 1, 2 oder 3; modifiziert worden sind; und ihre Verwendung für die Herstellung von Klarlacken und farb- und/oder dekorativeffektgebenden Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsmaterialien und ihre Verwendung. Feststoffe enthalten: (A) ein Bindemittel aus der Gruppe der physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, stochastisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammerartig aufgebauten, Polyadditions- und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und (B) Nanopartikel, die mit einer Verbindung (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben: S eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; L zweifachbindige organische vorkuppelnde Gruppe; X Sauerstoffatom, Schwefelatom oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe; M Metallatom; R einbindiger organischer Rest; δ 1 bis 5; m 3 oder 4; n für m = 3, 1 oder 2 und n für m = 4, 1, 2 oder 3; modifiziert worden sind; und ihre Verwendung für die Herstellung von Klarlacken und farb- und/oder dekorativeffektgebenden Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsmaterialien und ihre Verwendung. Feststoffe enthalten: (A) ein Bindemittel aus der Gruppe der physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, stochastisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammerartig aufgebauten, Polyadditions- und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und (B) Nanopartikel, die mit einer Verbindung (D): $[(S)_x(L)_y(M)_z(X)_n]_{m-p}$, worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben: S eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; L zweifachbindige organische vorkuppelnde Gruppe; X Sauerstoffatom, Schwefelatom oder $>NR^1$, mit R^1 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe; M Metallatom; R einbindiger organischer Rest; δ 1 bis 5; m 3 oder 4; n für m = 3, 1 oder 2 und n für m = 4, 1, 2 oder 3; modifiziert worden sind; und ihre Verwendung für die Herstellung von Klarlacken und farb- und/oder dekorativeffektgebenden Mehrschichtlackierungen oder als Klebstoffe und Dichtungsmassen.

Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe für die Herstellung ein- und mehrschichtiger Klarlackierungen und farb- und/oder effektegebender Lackierungen. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe als Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Klebschichten und Dichtungen.

15 Farb- und/oder effektegebende Lackierungen von Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere PKW-Karosserien, bestehen heute vorzugsweise aus mehreren Lackschichten, die übereinander appliziert werden und unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

20 Beispielsweise werden nacheinander eine elektrisch abgeschiedene Elektrotauchlackierung (ETL) als Grundierung, eine Fülllackierung oder Steinschlagschutzgrundierung, eine Basislackierung und eine Klarlackierung auf ein Substrat aufgebracht. Hierbei dient die ETL insbesondere dem Korrosionsschutz des Blechs. Sie wird von der Fachwelt häufig auch als Grundierung bezeichnet. Die Fülllackierung dient der Abdeckung von Unebenheiten des Untergrundes und gewährt aufgrund ihrer Elastizität die Steinschlagsbeständigkeit. Gegebenenfalls kann die Fülllackierung noch zur Verstärkung des Deckvermögens und zur Vertiefung des Farbtons der Lackierung dienen. Die Basislackierung steuert die Farben und/oder die optischen Effekte bei. Die Klarlackierung dient der Verstärkung der optischen Effekte und dem Schutz der

Lackierung vor mechanischer und chemischer Schädigung. Basislackierung und Klarlackierung werden häufig auch zusammenfassend als Decklackierung bezeichnet. Ergänzend wird noch auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 49 und 51, „Automobillacke“ verwiesen. Im folgenden werden diese mehrschichtigen Lackierungen als farb- und/oder effektegebende Mehrschichtlackierungen bezeichnet.

Nutzfahrzeuge werden wegen ihrer Größe und weil sie fast immer nachträglich mit Logos, Beschriftungen, Farbfeldern und/oder Bildern versehen werden, häufig nur mit einer pigmentierten Beschichtung, einer sogenannten Undecklackierung, versehen.

Neuerdings werden insbesondere die Klarlackierungen aus Klarlacken hergestellt, die thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind. Unter aktinischer Strahlung ist hier und im folgenden elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot, sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, zu verstehen. Die kombinierte Härtung durch Hitze und aktinische Strahlung wird von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet.

Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, insbesondere Dual-Cure-Klarlacke, weisen den wesentlichen Vorteil auf, daß sie auch in den Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate, wie Karosserien, Radiatoren oder elektrische Wickelgüter, auch ohne optimale, insbesondere vollständige, Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung Beschichtungen liefern, deren anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil an das der Beschichtungen außerhalb der Schattenzonen zumindest heranreicht. Dadurch werden die In den Schattenzonen befindlichen Beschichtungen auch nicht mehr leicht

durch mechanische und/oder chemische Einwirkung geschädigt, was beispielsweise in der Linie beim Einbau weiterer Bestandteile von Kraftfahrzeugen in die beschichteten Karosserien eintreten kann.

5 Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, die unmodifizierte, im wesentlichen hydrophile Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid enthalten, und ihre Verwendung zur Herstellung hochwertiger farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 20 806 A 1 bekannt. Die bekannten

10 Dual-Cure-Beschichtungsstoffe liefern Lackierungen, die eine besonders hohe Kratzfestigkeit aufweisen. Deren Überbrennstabilität und Vergilbungsstabilität muß jedoch noch weiterentwickelt werden. Außerdem weisen sie noch nicht die für eine problemlose Schleifbarkeit und Polierbarkeit erforderliche Oberflächenhärte auf. Des weiteren müssen sie

15 noch in ihrer Beständigkeit gegenüber Feuchtebelastung, wie sie beispielsweise bei der Verwendung von Transportschutzfolien bei der Auslieferung von Neuwagen eintritt, verbessert werden.

Thermisch härtbare Beschichtungsstoffe, die mit Alkoholen oder Alkylchlorisilanen modifizierte Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid

20 enthalten, sind aus dem amerikanischen Patent US 4,652,470 A bekannt. Die bekannten Beschichtungsstoffe werden in Naß-In-naß-Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen eingesetzt und neigen weniger zum Einbrechen (strike-in) und zum Ablösen (sagging) als nanopartikelfreie Beschichtungsstoffe. Dem Patent sind keine Hinweise zu entnehmen, daß

25 die vorstehend geschilderten Probleme mit Hilfe von Nanopartikeln behoben werden könnten.

30 Aus der Schriftenreihe VLF-Vorträge des Verbands der Ingenieure des Lack- und Farbenfachs e.V., Band 3, S. Frahn, V. Vatter, T. Ladwig, M.

Eifinger und J. Meyer, „Neue modifizierte hochdisperse Siliciumdioxide für strahlenhärtende Lacksysteme“, Seiten 89 bis 89, sind mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe (100%-Systeme) bekannt, die hydrophile, mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan modifizierte

5 Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid in einer Menge von 5 bis 16 Gew.-% enthalten. Die bekannten Beschichtungsstoffe liefern Beschichtungen mit einer verbesserten Kratzfestigkeit. Hinweise auf eine Verbesserung der Oberflächenhärte, der Überbrennstabilität, der Vergilbungsstabilität oder der Beständigkeit gegenüber Feuchtebelastung

10 von thermisch oder Dual-Cure-härtbaren Beschichtungsstoffen durch die modifizierten Nanopartikel lassen sich dem Artikel nicht entnehmen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe zu

15 finden, die neue Beschichtungen liefern, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen. Insbesondere sollen die neuen Beschichtungen eine Überbrennstabilität und Vergilbungsstabilität haben, die diejenige des Standes der Technik übertrifft. Außerdem sollen sie eine für die problemlose Schleifbarkeit und Polierbarkeit erforderliche Oberflächenhärte aufweisen. Des weiteren sollen sie eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Feuchtebelastung, wie sie beispielsweise bei der

20 Verwendung von Transportschutzfolien bei der Auslieferung von Neuwagen eintritt, zeigen. Ansonsten sollen die neuen Beschichtungen die selben vorteilhaften Eigenschaften wie die bisher bekannten Beschichtungen aufweisen oder diese übertreffen. All dies soll ohne großen Aufwand, sondern mit Hilfe einfacher Maßnahmen realisiert werden können.

Demgemäß wurden die neuen thermisch sowie thermisch und mit

30 aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe gefunden, enthaltend

6

5

o eine ganze Zahl von 1 bis 5;

m 3 oder 4;

n für m = 3, 1 oder 2 und

n für m = 4, 1, 2 oder 3;

modifiziert worden sind.

10

Im folgenden werden die neuen, thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härbbaren Beschichtungsstoffe als „erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe“ bezeichnet.

15 Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch die erfindungsgemäße Verwendung der modifizierten Nanopartikel (B) gelöst werden konnte. Insbesondere überraschte, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Nanopartikel (B) überhaupt einen Einfluß auf Eigenschaften wie Überbrennstabilität, Vergilbungsstabilität und Beständigkeit gegenüber Feuchtebelastung von thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärteten Beschichtungen hatten.

25

Vollends überraschend war, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe auch als Klebstoffe und Dichtungsmassen zur Herstellung von Klebschichten und Dichtungen verwendet werden konnten.

30

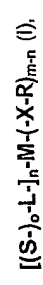
(A) mindestens ein Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härbbaren, statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten, Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren;

5

und

10

(B) Nanopartikel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nanopartikeln, die mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I:



15

worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

S eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung;

20

L mindestens zweibindige organische verknüpfende Gruppe;

X unabhängig voneinander Sauerstoffatom, Schwefelatom oder >NR¹, mit R¹ = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;

25

M Metallatom;

R einbindiger organischer Rest;

30

Der wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind die Nanopartikel (B).

- Vorzugsweise werden die Nanopartikel (B) ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid und der Polysäuren und Heteropolysäuren von Übergangsmetallen, vorzugsweise von Molybdän und Wolfram, mit einer Primärpartikelgröße < 50 nm, bevorzugt 5 bis 50 nm, insbesondere 10 bis 30 nm. Vorzugsweise haben die hydrophilen Nanopartikel (B) keinen Mattierungseffekt. Besonders bevorzugt werden Nanopartikel (B) auf der Basis von Siliziumdioxid verwendet.

- Besonders bevorzugt werden hydrophile pyrogene Siliziumdioxide verwendet, die nicht porös sind, deren Agglomerate und Aggregate eine kettenförmige Struktur haben und die durch die Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Knaigasflamme herstellbar sind. Diese werden beispielsweise von der Firma Degussa unter der Marke Aerosil ® vertrieben. Besonders bevorzugt werden auch gefällte Wassergläser, wie Nanohektorte, die beispielsweise von der Firma Südchemie unter der Marke Optigel ® oder von der Firma Laporte unter der Marke Laponite ® vertrieben werden; verwendet.

- Die Nanopartikel (B), insbesondere ihre Oberfläche, sind mit mindestens einer, insbesondere einer, Verbindung der allgemeinen Formel (I) modifiziert. Dabei kann die Modifizierung durch physikalische Adsorption der Verbindungen (I) an die Oberfläche der Nanopartikel (B) und/oder durch chemische Reaktion der Verbindungen I mit geeigneten reaktiven funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Nanopartikel (B) erfolgt sein. Vorzugsweise erfolgt die Modifizierung über chemische Reaktionen.

In der allgemeinen Formel (I) steht die Variable M für eine Metall- oder Nichtmetallatom, insbesondere Bor, Aluminium, Gallium oder Silizium, insbesondere Silizium.

- Die Variablen X stehen unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, Schwefelatom und/oder eine Gruppe $>NR^1$, worin R^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl und n-Butyl, bedeutet. Bevorzugt steht X für ein Sauerstoffatom.

- R steht für einen einbindigen organischen Rest. Der einbindige Rest R kann substituiert oder unsubstituiert sein; vorzugsweise ist er unsubstituiert. Er kann aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch sein. Ein einbindiger Rest R wird dann als aromatisch angesehen, wenn X direkt mit dem aromatischen Rest verbunden ist. Diese Regel ist sinngemäß auf die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste anzuwenden. Vorzugsweise werden lineare oder verzweigte, insbesondere lineare, aliphatische Reste eingesetzt. Bevorzugt sind niedere aliphatische Reste, besonders bevorzugt die vorstehend beschriebenen aliphatischen Reste R^1 . Von diesen wird die Methylgruppe ganz besonders bevorzugt verwendet.

- Die Variable L steht für eine mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, organische verknüpfende Gruppe.

- Beispiele geeigneter zweibindiger organischer verknüpfender Gruppen L sind aliphatische, Heteroatome enthaltende, aliphatische, aromatische, cycloaliphatische und aromatisch-cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste, wie

- (1) substituierte oder unsubstituierte, bevorzugt unsubstituierte, lineare oder verzweigte, vorzugsweise lineare, Alkandyl-Reste mit 4 bis

30, bevorzugt 5 bis 20 und insbesondere 6 Kohlenstoffatomen, die innerhalb der Kohlenstoffkette auch cyclische Gruppen enthalten können, insbesondere Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diy, Decan-1,10-diy, Undecan-1,11-diy, Dodecan-1,12-diy, Tridecan-1,13-diy, Tetradecan-1,14-diy, Pentadecan-1,15-diy, Hexadecan-1,16-diy, Heptadecan-1,17-diy, Octadecan-1,18-diy, Nonadecan-1,19-diy oder Eicosan-1,20-diy, bevorzugt Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diy, Decan-1,10-diy, 2-Heptyl-1-pentyl-cyclohexan-3,4-bis(non-9-yl), Cyclohexan-1,2-, -1,4- oder -1,3-bis(methyl), Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder 1,3-bis(eth-2-yl), Cyclohexan-1,3-bis(prop-3-yl) oder Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder 1,3-bis(but-4-yl);

15 (2) zweiwertige Polyesterreste mit wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(CO-(CHR^2)_p-CH_2-O)-$ aus. Hierbei ist der Index p bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent $R^2 =$ Wasserstoff, ein Alkyl-, Cydoalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome;

(3) lineare Polyetherreste, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000, die sich von Poly(oxyethylen)glykolen, Poly(oxypropylen)glykolen und Poly(oxybutylen)glykolen ableiten;

(4) lineare Siloxanreste, wie sie beispielsweise in Silikonkautschuken vorliegen, hydrierte Polybutadien- oder Polyisoprenreste, statistische oder alternierende Butadien-Isopren-Copolymerisate oder Butadien-Isopren-Phospholmischpolymerisate, die noch Styrol einpolymerisiert enthalten können, sowie Ethylen-Propylen-Dienreste;

(5) Phen-1,4-, -1,3- oder -1,2-ylen, Naphth-1,4-, -1,3-, -1,2-, -1,5- oder -2,5-ylen, Propan-2,2-di(phen-4'-yl), Methan-di(phen-4'-yl), Diphenyl-4,4'-diyl oder 2,4- oder 2,6-Toluylen; oder

(6) Cycloalkandyl-Reste mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Cyclobutan-1,3-diy, Cyclopentan-1,3-diy, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diy, Cycloheptan-1,4-diy, Norbornan-1,4-diy, Adamantan-1,5-diy, Decalin-diy, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diy, 1-Methylcyclohexan-2,6-diy, Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diyl oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4'-diyl, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diy oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl.

15 Besonders bevorzugt werden die verknüpfenden Gruppen L (1), ganz besonders bevorzugt Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen oder Octamethylen und insbesondere Trimethylen verwendet.

20 Die Variable S steht für eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer, insbesondere eher, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlung mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen

sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte reaktive Gruppe S eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der hier in Rede stehenden Gruppe (S) vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei Doppelbindungen, insbesondere eine Doppelbindung, zu verwenden.

Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen können über Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen oder Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thio-carbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Urethan-, Hydrazid-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thio-carbonyl-, Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, insbesondere aber über Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen, Carbonsäureestergruppen und Ethergruppen mit der verknüpfenden Gruppe L verbunden sein.

Besonders bevorzugte reaktive funktionelle Gruppen S sind daher (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinyl-ether-, Vinyl-ester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-,

Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, insbesondere aber Methacrylatgruppen S.

In der allgemeinen Formel L steht die Variable o für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 3 und besonders bevorzugt und 2. Insbesondere ist o gleich 1.

Die Variable m steht für 3 oder 4, insbesondere 4.

Die Variable n steht im Falle von m = 3 für 1 oder 2, insbesondere 1.

Die Variable n steht im Falle von m = 4 für 1, 2 oder 3, insbesondere 1.

Demnach handelt es sich bei den erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendeten Verbindungen I um Methacryloxyalkyltrialkoxysilane, insbesondere um Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO).

Bei den betreffenden Nanopartikeln (B) handelt es sich um bekannte Stoffe, die von der Firma Degussa Hülis unter der Bezeichnung Aerosil® 711 oder Aerosil® VP R 7200 als Versuchsprodukt bereitgestellt werden (vgl. die Schriftenreihe VILF-Vorträge des Verbands der Ingenieure des Lack- und Farbenfachs e.V., Band 3, S. Frahn, V. Valtier, T. Ladwig, M. Ettinger und J. Meyer, „Neue modifizierte hochdisperse Siliciumdioxide für strahlenhärtende Lacksysteme“, Seiten 89 bis 91).

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den Nanopartikeln (B) kann breit variieren. Vorzugsweise liegt er, jeweils bezogen auf den Festkörper eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, bei 0,1 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 15, besonders bevorzugt 1,0 bis 10, ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 8 und insbesondere 2 bis 6 Gew.-%.

Der Fachmann kann geeignete Lösemittel leicht anhand ihres bekannten Lösevermögens und ihrer Reaktivität auswählen. Beispiele geeigneter Lösemittel sind aus D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373, bekannt.

Der weitere wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist mindestens ein Bindemittel (A).

Bindemittel (A) werden aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, statisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kamartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polyadditionsharzen und/oder Polykondensationsharzen, ausgewählt. Zu diesen Begriffen wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensator«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«, sowie Seiten 73 und 74, »Bindemittel«, verwiesen.

Die physikalisch härtenden Bindemittel (A) enthalten keine oder nur eine geringe, für die Härtung nicht ins Gewicht fallende Anzahl der vorstehend beschriebenen Gruppen S für die Härtung mit aktinischer Strahlung und/oder der nachstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen für die thermische Vernetzung.

Werden physikalisch härtende Bindemittel (A) eingesetzt, enthalten die thermisch härtbaren erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe mindestens

Die Nanopartikel (B) können bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe gemeinsam mit den übrigen Bestandteilen verarbeitet werden. Dabei können die Nanopartikel (B) als solche oder in der Form von Pasten, insbesondere als Pasten, verarbeitet werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die Nanopartikel (B) üblichen und bekannten, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen zuzusetzen, wodurch die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe resultieren. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe in der Form einer Paste.

Die Nanopartikel-Paste (B) kann wässrig, wässrig-organisch oder rein organisch sein. Welche Variante eingesetzt wird, richtet sich nach der Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe.

Vorzugsweise liegt der Gehalt der Nanopartikel-Pasten (B) an Nanopartikeln (B), bezogen auf die Paste, bei 5 bis 80, bevorzugt, 6 bis 70, besonders bevorzugt 7 bis 60, ganz besonders bevorzugt 8 bis 60 und insbesondere 10 bis 50 Gew.-%.

Vorzugsweise werden organische Lösemittel eingesetzt, die unter den Bedingungen der Herstellung, der Lagerung, der Applikation und der Härtung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine unerwünschten Reaktionen mit den Bestandteilen der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eingehen. Bevorzugt werden organische Lösemittel eingesetzt, die darüber hinaus die thermische Vernetzung und/oder die Vernetzung mit aktinischer Strahlung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe nicht inhibieren und/oder keine störenden Wechselwirkungen mit Bestandteilen der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eingehen. Sie können dabei inert sein oder aber als thermisch, und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbare Reaktivverdünner an den Vernetzungsreaktionen teilnehmen.

einen der nachstehend beschriebenen thermisch härtbaren Bestandteile, und die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe enthalten mindestens einen der nachstehend beschriebenen thermisch härtbaren und mindestens einen der nachstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteile und/oder mindestens einen der nachstehend beschriebenen Dual-Cure-Bestandteile.

Werden thermisch selbstvernetzende Bindemittel (A) eingesetzt, enthalten die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe mindestens einen der nachstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteile und/oder der Dual-Cure-Bestandteile.

Werden thermisch fremdvernetzende Bindemittel (A) eingesetzt, enthalten die thermisch härtbaren erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe noch mindestens einen der nachstehend beschriebenen thermisch härtbaren Bestandteile, und die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe enthalten mindestens einen der nachstehend beschriebenen thermisch härtbaren und mindestens einen der nachstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteile und/oder mindestens einen der nachstehend beschriebenen Dual-Cure-Bestandteile.

Werden mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel (A) eingesetzt, enthalten die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe noch mindestens einen der nachstehend beschriebenen thermisch härtbaren Bestandteile und/oder mindestens einen der nachstehend beschriebenen Dual-Cure-Bestandteile.

Beispiele geeigneter (Co)Polymersate (A) sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate oder partiell versetzte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

Beispiele geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (A) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyhamstoffe, Polyamide, Polyimide, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyurethane oder Polyester-Polyether-Polyurethane, insbesondere Polyester.

Von diesen Bindemitteln (A) welsen die (Meth)Acrylatcopolymerisate und die Polyester, insbesondere die (Meth)Acrylatcopolymerisate, besondere Vorteile auf und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff enthält demnach bevorzugt mindestens ein, insbesondere ein, (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) als Bindemittel. In manchen Fällen kann es aber vorteilhaft sein, mindestens zwei, insbesondere zwei, (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) zu verwenden, die im Rahmen der nachstehend angegebenen bevorzugten Bereiche für OH-Zahl, Glasübergangstemperatur und zahlen- und massenmittleres Molekulargewicht ein unterschiedliches Eigenschaftsprofil aufweisen.

Das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) weist vorzugsweise

eine OH-Zahl von 100 bis 220, bevorzugt 130 bis 200, besonders bevorzugt 140 bis 190 und insbesondere 145 bis 180 mg KOH/g,

eine Glasübergangstemperatur von -35 bis $+60$, insbesondere -20 bis $+40^{\circ}\text{C}$,

ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 10.000 Dalton, insbesondere 1.500 bis 5.000 Dalton, und

Crotonsäure, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure. Sie leiten sich von einem Alkylenglykol ab, der mit der Säure verestert ist, oder sie sind durch die Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich. Bevorzugt werden die Hydroxyalkylester, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, verwendet, insbesondere, 2-Hydroxyethyl- oder 3-Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan- oder Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanolmonoacrylat oder -monomethacrylat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. ϵ -silol- oder Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol; oder Polyole, wie Trimethylolpropanmono- oder dialylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -trialylether; verwendet. Diese höherfunktionellen Monomeren (a2) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogeleilchen vorliegen.

20

Des weiteren kommt ethoxylierter und/oder propoxylierter Allylalkohol, der von der Firma Arco Chemicals vertrieben wird, oder 2-Hydroxyalkylallylether, insbesondere 2-Hydroxyethylallylether, als Monomere (a2) in Betracht. Sofern verwendet, werden sie vorzugsweise nicht als alleinige Monomere (a2), sondern in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), eingesetzt.

Des weiteren kommen Umsetzungsprodukte aus den vorstehend aufgeführten olefinisch ungesättigten Säuren, insbesondere Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, mit dem Glycidylester einer in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen je Molekül,

30

ein massenmittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 40.000 Dalton, insbesondere 3.000 bis 20.000 Dalton, auf.

Vorzugsweise enthält das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) eine seiner OH-Zahl entsprechende Menge an hydroxygruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) einpolymerisiert, wovon

(a1) 20 bis 90, vorzugsweise 22 bis 85, bevorzugt 25 bis 80 und insbesondere 28 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf die hydroxygruppenhaltigen Monomeren (a), aus der Gruppe, bestehend aus 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylaten, und

10

(a2) 20 bis 80, vorzugsweise 15 bis 78, bevorzugt 20 bis 75 und insbesondere 25 bis 72 Gew.-%, jeweils bezogen auf die hydroxygruppenhaltigen Monomeren (a), aus der Gruppe, bestehend aus sonstigen hydroxygruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren,

15

20 ausgewählt werden.

Beispiele geeigneter 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylate (a1) sind 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl- oder 2-n-Butyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat, wovon 2-Methyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat besonders vorteilhaft ist und bevorzugt verwendet wird.

25

Beispiele geeigneter sonstiger hydroxygruppenhaltiger olefinisch ungesättigter Monomere (a2) sind Hydroxyalkylester von olefinisch ungesättigten Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren und sauren Phosphor- und Schwefelsäureestern, insbesondere Carbonsäuren, wie Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure, Ethacrylsäure und

30

insbesondere eine Versatic®-Säure, oder anstelle der Umsetzungsprodukte eine äquivalente Menge an den vorstehend aufgeführten olefinisch und gesättigten Säuren, insbesondere Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Versatic®-Säuren«, Seiten 605 und 606), umgesetzt wird.

10

Nicht zuletzt sind Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere als Monomere (a2) geeignet, die durch Umsetzung hydroxyfunktionaler Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cydoalkylester der (Meth)Acrylsäure und/oder weiterer hydroxygruppenhaltiger Monomere (a1) und (a2) herstellbar sind.

15

Außer den Hydroxygruppen können die thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härzbaren (Meth)acrylatcopolymerisate (A) im statistischen Mittel

20

(i) mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, reaktive funktionelle Gruppe(n), die mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen können, und/oder

25

(ii) mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, reaktive funktionelle Gruppe(n) mit mindestens einer, insbesondere einer, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung

30

Im Molekül enthalten.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (I) sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R und R' stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaraliphatischen Ring verknüpft.

10

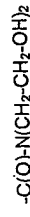
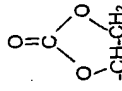
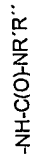
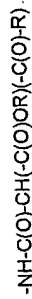
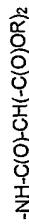
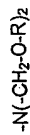
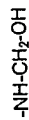
Übersicht: Beispiele komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (I) für die thermische Vernetzung

Bindemittel und Vernetzungsmittel

15

Vernetzungsmittel und Bindemittel

| | |
|---------------------------------|--------------------------|
| -SH | -C(O)-OH |
| 20 -NH ₂ | -C(O)-O-C(O)- |
| -O-(CO)-NH-(CO)-NH ₂ | -NCO |
| 25 -O-(CO)-NH ₂ | -NH-C(O)-OR |
| >NH | -CH ₂ -OH |
| | -CH ₂ -O-R |
| | -NH-CH ₂ -O-R |
| 30 | |



30 Die Auswahl der jeweiligen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (I) richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Herstellung der Bindemittel (A) sowie bei der Herstellung, der Lagerung, der Applikation

und dem Härtungsprozeß keine unerwünschten Reaktionen, insbesondere keine vorzeitige Vernetzung, eingehen und/oder die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die Vernetzung stattfinden soll.

Vorzugsweise werden die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (I) zum einen aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyl, Thio-, Amino-, N-Methylolamino-, N-Alkoxyethylamino-, Imino-, Carbamat-, Allophanat- und/oder Carboxylgruppen, und zum anderen aus der Gruppe bestehend aus Anhydrid-, Carboxyl-, Epoxy-, blockierten und unblockierten Isocyanat-, Urethan-, Alkoxy-carbonyl-amino- Methylol-, Methylether-, Carbonat-, Amino- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, ausgewählt.

Selbstvernetzende Bindemittel (A) enthalten insbesondere Methylol-, Methylether- und/oder N-Alkoxyethylaminogruppen (I).

Die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (I) können mit Hilfe der nachstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomeren (a3), die die betreffenden reaktiven funktionellen Gruppen (I) enthalten, oder durch polymeranaloge Reaktionen in die (Meth)Acrylatcopolymerisate eingeführt werden.

25 Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (a3) sind

(a31) Monomere, welche mindestens eine Aminogruppe pro Molekül tragen, wie

30 - Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat; und/oder

(a32) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe pro Molekül tragen, wie

5 - Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure,
Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder
Itaconsäure;

10 - olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren
Teilester;

15 - Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethyl-ester, Bernsteinsäuremo-
no(meth)acryloyloxyethyl-ester oder Phthalsäuremo-
no(meth)acryloyloxyethyl-ester, oder

20 - Vinylbenzoesäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure
(alle Isomere) oder Vinylbenzolsulfonsäure (alle Isomere).

(a33) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der
20 Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure,
Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether.

Ein Beispiel zur Einführung reaktiver funktioneller Gruppen (I) über
polymeranaloge Reaktionen ist die Umsetzung eines Teils der im
25 Bindemittel (A) vorhandenen Hydroxygruppen mit Phosgen, wodurch
Chlorformiatgruppen enthaltende Harze resultieren, und die
polymeranaloge Umsetzung der Chlorformiatgruppen enthaltenden Harze
mit Ammoniak und/oder primären und/oder sekundären Aminen zu
Carbamatgruppen enthaltenden Bindemitteln (A). Weitere Beispiele
geeigneter Methoden dieser Art sind aus den Patentschriften US
30 4,758,632 A 1, US 4,301,257 A 1 oder US 2,979,514 A 1 bekannt.

Außerdem ist es möglich, Carboxylgruppen durch die polymeranaloge
Reaktion eines Teils der Hydroxygruppen mit Carbonsäureanhydriden,
wie Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid, einzuführen.

5 Darüber hinaus können die (Meth)Acrylatopolymersate (A) noch
mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer (a4) enthalten, das im
wesentlichen oder völlig frei von reaktiven funktionellen Gruppen ist, wie:

Monomere (a41):

10 Im wesentlichen säuregruppenfreie (Meth)acrylsäureester wie
(Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20
Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-
Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und
Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester,

15 Insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-
methano-1H-Inden-methanol oder tert-Butylcyclohexyl(meth)acrylat;
(Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie
Ethoxytriglykol(meth)acrylat und Methoxydiglykol(meth)acrylat mit
einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550 oder andere

20 ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxygruppenfreie
(Meth)Acrylsäurederivate (weitere Beispiele geeigneter Monomere (31)
dieser Art sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A 1, Spalte 3,
Zeile 65, bis Spalte 4, Zeile 20, bekannt). Diese können in

25 untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -
cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-,
Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-,
Octahydro-4,7-methano-1H-Inden-dimethanol oder Cyclohexan-1,2-, -1,3-
oder -1,4-diol-dl(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat;
oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Rahmen

30 der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen
an höherfunktionellen Monomeren (a41) solche Mengen zu verstehen,

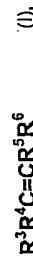
welche nicht zur Vernetzung oder Gellierung der Copolymerisate führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen.

5 Monomere (a42):

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentriäther, Propylentetraäther und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt. Vinylester dieser Art werden unter der Marke Veova® vertrieben (vgl. auch Römp. Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598).

Monomere (a43):

Diarylethylene, insbesondere solche der allgemeinen Formel I:



30

worin die Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^3 , R^4 , R^5 und R^6 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen. Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl. Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diy-cyclohexan. Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere Phenyl. Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diy-benzol. Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3- oder 4-Phenylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl. Vorzugsweise Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl. Vorzugsweise handelt es sich bei den Arylresten R^3 , R^4 , R^5 und/oder R^6 um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Die in den Resten R^3 , R^4 , R^5 und/oder R^6 gegebenenfalls vorhandenen Substituenten sind elektronenziehende oder elektronenschleibende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkylalkoxy- und Cycloalkylalkoxyreste; und/oder Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthio-reste. Besonders vorteilhaft sind Diphenylethylen, Dinaphthalene, cis- oder trans- Stilben oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol), insbesondere Diphenylethylen (DPE), weswegen sie

von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A 1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 5 A 1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B 1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A 1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A 1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

10 Die Monomeren (a1) und (a2) sowie (a3) und/oder (a4) werden so ausgewählt, daß die vorstehend angegebenen OH-Zahlen und Glasübergangstemperaturen resultieren. Außerdem werden die Monomeren (a3), die reaktive funktionelle Gruppen (I) enthalten, nach Art und Menge so ausgewählt, daß sie die Vernetzungsreaktionen der 15 Hydroxylgruppen mit den nachstehend beschriebenen Verbindungen (C) nicht inhibieren oder völlig verhindern.

Die Auswahl der Monomeren (a) zur Einstellung der Glasübergangstemperaturen kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel von Fox, mit der die Glasübergangstemperaturen von Poly(meth)acrylaten näherungsweise berechnet werden können, 20 vorgenommen werden:

$$n = x$$

$$25 \quad 1/T_g = \sum W_n / T_{g_n} \quad \sum W_n = 1$$

$$n = 1$$

T_g = Glasübergangstemperatur des Poly(meth)acrylats;
W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers;
30 T_{g,n} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer und

bevorzugt verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Monomeren (b33) eingesetzt, um die Copolymerisation in vorteilhafter Weise derart zu regeln, daß auch eine radikalische Copolymerisation in Batch-Fahrweise möglich ist.

5 Monomere (a44):
Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, Vinyltoluol, Diphenylethylen oder alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol.

10 Monomere (a45):
Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

15 Monomere (a46):
Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylendihalogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylendichlorid oder Vinylendifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon; 1-Vinylimidazol; Vinyl ether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat, 20 Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptensäure.

25 Monomere (a47):
Allylverbindungen, insbesondere Allyl ether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.

30 Monomere (a48):
Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; Insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n

x = Anzahl der verschiedenen Monomeren.

Die Herstellung der bevorzugt zu verwendenden (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) weist keine verfahrenstechnischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen radikalisch initiierten Copolymerisation in Masse, Lösung, Emulsion, Miniemulsion oder Mikroemulsion unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren, 10 Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren bei Temperaturen von vorzugsweise 50 bis 200°C.

Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentanmeldungen DE 197 09 485 A 1, DE 197 09 476 A 1, DE 28 48 15 906 A 1, DE 195 24 182 A 1, DE 198 28 742 A 1, DE 196 28 143 A 1, DE 196 28 142 A 1, EP 0 554 783 A 1, WO 95/27742, WO 82/02387 oder WO 98/02466 beschrieben. Die Copolymerisation kann indes auch in Polyolen (thermisch härtbare Reaktivverdünner) als Reaktionsmedium durch geführt werden, wie dies beispielsweise in der deutschen 20 Patentanmeldung DE 198 50 243 A 1 beschrieben wird.

Beispiele geeigneter radikalischer Initiatoren sind Dialkylperoxide, wie Di-tert-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumylhydroperoxid oder tert-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert-Butylperbenzoat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert-Butylper-2-ethylhexanoat; Peroxodicarbonat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azoinitiatoren, beispielsweise Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether, oder eine Kombination eines nicht oxidierenden 30 Initiators mit Wasserstoffperoxid. Es können auch Kombinationen der vorstehend beschriebenen Initiatoren eingesetzt werden.

Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren werden in der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1, Seite 3, Zeile 49, bis Seite 4, Zeile 6, beschrieben.

5 Vorzugsweise werden vergleichsweise große Mengen an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil des Initiators am Reaktionsgemisch, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und des Initiators, besonders bevorzugt 0,2 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 10 Gew.-% beträgt.

Des weiteren können Thiocarbonylthio-Verbindungen oder Mercaptane wie Dodecylmercaptan als Kettenübertragungsmittel oder 15 Molekulargewichtsregler verwendet werden.

Vorzugsweise werden die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) nach Art und Menge so ausgewählt, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe nach ihrer Aushärtung einen Speichermodul E' im gummielastischen 20 Bereich von mindestens $10^{7,5}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 aufweisen, wobei der Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an freien Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen werden (vgl. hierzu das deutsche Patent DE 197 09 467 C 2).

25 Die Bindemittel (A) können reaktive funktionelle Gruppen (II) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung enthalten. Beispiele geeigneter Gruppen (II) sind die vorstehend bei der allgemeinen Formel I beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen S. Sind in den erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffen außer den Nanopartikeln (B) keine weiteren mit aktinischer Strahlung härtbaren

Bestandteile enthalten, weisen die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) obligatorisch diese Gruppen S auf.

Das Dual-Cure-Bindemittel (A) enthält im statistischen Mittel mindestens eine der Gruppen S. Dies bedeutet, daß die Funktionalität des Bindemittels (A) in dieser Hinsicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich zwei, drei, vier, fünf oder mehr ist, oder nicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich 2,1 bis 10,5 oder mehr ist.

10 Werden im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe S pro Molekül angewandt, sind die Gruppen S strukturell voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

15 Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen S verwendet werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.

20 Vorzugsweise sind die Gruppen S über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen, insbesondere aber über Estergruppen, an die jeweiligen Grundstrukturen der Bindemittel (A) gebunden. Üblicherweise geschieht dies durch übliche und bekannte polymeranaloge Reaktionen wie etwa die Reaktion von seitenständigen Glycidylgruppen mit den vorstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomeren, die eine Säuregruppe enthalten, von seitenständigen Hydroxylgruppen mit den Halogeniden dieser Monomeren, von Hydroxylgruppen mit Doppelbindungen enthaltenden Isocyanaten wie Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma

CYTEC) oder von Isocyanatgruppen mit den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a1) und/oder (a2).

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den 5 Bindemitteln (A) kann breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Funktionalität der Bindemittel (A) einerseits und der ggf. vorhandenen, nachstehend beschriebenen Verbindungen (C) andererseits. Vorzugsweise liegt der Gehalt, bezogen auf den Festkörper, des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, bei 20 bis 99,8, bevorzugt 25 bis 10 95, besonders bevorzugt 30 bis 90, ganz besonders bevorzugt 35 bis 85 und insbesondere 40 bis 80 Gew.-%.

Je nachdem, ob die Bindemittel (A) physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härbar sind, 15 enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe obligatorisch noch mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus niedermolekularen sowie von den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A) verschiedenen, oligomeren und polymeren Verbindungen (C), die im statistischen Mittel

20

(i) mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen, die mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen 25 eingehen können, und/oder

25

(ii) mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung, d.h. 30 mindestens eine Gruppe S.

30

Im Molekül aufweisen, oder die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können diese Verbindungen (C) enthalten. Der Fachmann kann die geeigneten Kombinationen der Bestandteile in einfacher Weise anhand der bei den Bindemitteln (A) aufgeführten Regeln festlegen.

5 Geeignete niedermolekulare sowie von den Bindemitteln (A) verschiedene polymere und oligomere Verbindungen (C) mit reaktiven funktionellen Gruppen (I) für die thermische Vernetzung sind übliche und bekannte Vernetzungsmittel, wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 171 A 1, Seite 7, Zeile 38, bis Seite 8, Zeile 46, i.V.m. Seite 3, Zeile 43, bis Seite 5, Zeile 31, bekannt sind. Vorzugsweise werden blockierte, partiell blockierte oder unblockierte Polysocyanate angewandt.

15 Beispiele geeigneter niedermolekularer, oligomerer und/oder polymerer Verbindungen (C) mit mindestens einer Gruppe S werden im Detail in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Reaktivverdünner« Seiten 491 und 492, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 013 A 1; Spalte 6, Zeile 63, bis Spalte 8, Zeile 65, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1, Seite 11, Zeilen 31 bis 33, in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 7, Zeilen 1 bis 35, oder dem deutschen Patent DE 197 09 487 C 1, Seite 4, Zeile 36, bis Seite 5, Zeile 56, beschrieben. Vorzugsweise werden Pentaerythritetraacrylat und/oder aliphatische Urethanacrylate mit sechs Acrylatgruppen im Molekül eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können an Stelle der vorstehend beschriebenen Verbindungen (C) oder zusätzlich zu diesen mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, niedermolekulare, 30 oligomere und/oder polymere Verbindung(en) (C) mit mindestens einer, insbesondere mindestens zwei, Gruppe(n) (I) und mindestens einer,

insbesondere mindestens zwei, Gruppe(n) S enthalten. Beispiele geeigneter Verbindungen (C) dieser Art werden im Detail in der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A 1, Seite 3, Zeilen 17 bis 54, und Seite 4, Zeilen 41 bis 54, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 3, Zeile 16, bis Spalte 6, Zeile 33, beschrieben. Vorzugsweise werden Dipentaerythritpentaacrylat oder Isocyanatoacrylate, die aus Polysocyanaten und den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a1) und/oder (a2) herstellbar sind, verwendet.

10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe enthalten vorzugsweise mindestens einen Photoinitiator, vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere drei Photoinitiatoren (D) in einer Menge von 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 4,8, bevorzugt 0,4 bis 4,6, besonders bevorzugt 0,5 bis 4,5 und insbesondere 0,5 bis 4,3 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Beispiele geeigneter Photoinitiatoren (D) werden in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 20 444 bis 446, beschrieben.

Photoinitiatoren (D) sind handelsübliche Verbindungen und werden beispielsweise von der Firma BASF Aktiengesellschaft unter der Marke LUCIRIN®, von der Firma Ciba Specialty Chemicals unter der Marke 25 IRGACURE® oder von der Firma Rahn unter der Marke LUCIRIN® vertrieben.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe noch mindestens einen Zusatzstoff (E), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus thermisch härtbaren Reaktivverdünnern; molekulardispers löslichen Farbstoffen; Lichtschutzmitteln, wie UV-Absorber und reversible

Radikalfänger (HALS); Antioxidantien; niedrig- und hochsiedenden ("lange") organischen Lösemitteln; Entfärbungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Silpadditiven; Polymerisationsinhibitoren; Katalysatoren für die thermische Vernetzung; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Haftvermittlern; Verlauffmitteln; flimbildenden Hilfsmitteln; Rheologiehilfsmitteln, wie Verdicker und strukturviskose Sag control agents, SCA; Flammenschutzmitteln; Korrosionsinhibitoren; Rieselhilfen; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln, enthalten.

10 Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (E) werden im Detail in dem Lehrbuch »Lackadditiva« von Johan Bleelman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, in D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373, in der 15 deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 14, Seite 26, bis Spalte 15, Zeile 46, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1, Seite 9, Zeile 31, bis Seite 8, Zeile 30, im Detail beschrieben. Ergänzend wird noch auf die deutschen Patentanmeldungen DE 199 04 317 A 1 und DE 198 55 125 A 1 verwiesen.

20 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, die die vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) und (B) sowie ggf. (C), (D) und/oder (E) enthalten, werden insbesondere als erfindungsgemäße Klarlacke für die Herstellung von Klarlackierungen verwendet.

25 Die pigmentierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe enthalten darüber hinaus noch mindestens ein Pigment (F), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, transparenten und deckenden, farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, 30 magnetisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten, Füllstoffen und von den Nanopartikeln (B) verschiedenen Nanopartikeln.

Die pigmentierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe werden insbesondere als erfindungsgemäße Füller, Basislacke und Undecklacke zur Herstellung von erfindungsgemäßen Fülllackierungen oder 5 Steinschlagschutzgrundierungen, Basislackierungen und Undecklackierungen eingesetzt.

Werden ausschließlich nicht deckende, transparente Pigmente (F), insbesondere Nanopartikel (F), verwendet, können die pigmentierten 10 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe auch als Klarlacke verwendet werden.

Methodisch weist die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das 15 Vermischen und Homogenisieren der vorstehend beschriebenen Bestandteile mit Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und Vorrichtungen wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knetter, Ultraturax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer vorzugsweise unter 20 Ausfluß von aktinischer Strahlung.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können konventionelle, organische Lösemittel enthaltende Beschichtungsstoffe, wäßrige Beschichtungsstoffe, im wesentlichen oder völlig lösemittel- und 25 wasserfreie flüssige Beschichtungsstoffe (100%-Systeme), im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie feste Beschichtungsstoffe (Pulverlacke) oder im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Pulverlackuspensionen (Pulverslurries) sein. Außerdem können sie Einkomponentensysteme, in denen die Bindemittel (A) und die 30 Vernetzungsmittel (C) nebeneinander vorliegen, oder Zwei- oder Mehrkomponentensysteme, in denen die Bindemittel (A) und die

Vernetzungsmittel (C) bis kurz vor der Applikation getrennt voneinander vorliegen, sein.

Methodisch weist die Applikation der im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten, für den jeweiligen Beschichtungsstoff geeigneten Applikationsmethoden, wie z.B. Elektrotauchlackieren, Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Trüfeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden

10 Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air - Heißspritzen, es sei denn es handelt sich um Pulverlacke.

15

Auch die Applikation der Pulverlacke weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise nach den üblichen und bekannten Wirbelschichtverfahren, wie sie beispielsweise aus den Firmenschriften von BASF Coatings AG, »Pulverlacke für industrielle

20 Anwendungen«, Januar 2000, oder »Coatings Partner, Pulverlack Spezial«, 1/2000, oder Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 187 und 188, »Elektrostatisches Pulversprühen«, »Elektrostatisches Sprühen« und »Elektrostatisches Wirbelbadverfahren«, bekannt sind.

25

Bei der Applikation der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe empfiehlt es sich unter Ausschluß von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe zu vermeiden.

30

Die Härtung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe erfolgt im allgemeinen nach einer gewissen Ruhezeit oder Abluftzeit. Sie kann eine Dauer von 5 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur

5 Entgasung der Lackschichten und zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie gegebenenfalls vorhandenem Lösemittel und/oder Wasser. Die Abluftung kann durch eine erhöhte Temperatur, die zu einer Härtung noch nicht ausreicht, und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchtigkeit beschleunigt werden.

10

Diese Verfahrensmaßnahme kann bei Naß-in-naß-Verfahren auch zur Trocknung der applizierten Lackschichten, insbesondere Elektrotauchlackschichten, Füllerschichten und/oder Basislackschichten, angewandt werden, die nicht oder nur partiell gehärtet werden sollen.

15

Die thermische Härtung erfolgt beispielsweise mit Hilfe eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie heiße Luft, erhitztes Öl oder erhitzte Walzen, oder von Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (NIR). Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen in einem Umluftofen oder durch Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung bei stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C.

20

25 Vorzugsweise wird bei der Härtung mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, eine Dosis von 500 bis 4.000, bevorzugt 1.000 bis 2.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 2.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 2.700 und insbesondere 1.400 bis 2.600 mJ/cm² angewandt.

30

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT, Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blau dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche), wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschnitten, mit Punkt-, Kleinfächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, ausgehärtet werden.

15

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeile 31, bis Spalte 11, Zeile 16, beschrieben.

20

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß beispielsweise abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

25

Die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) können gleichzeitig oder nacheinander angewandt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden nacheinander angewandt, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als

30

vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden.

Die Härtung mit aktinischer Strahlung wird vorzugsweise unter Inertgas durchgeführt, um die Bildung von Ozon zu vermeiden. Anstelle eines reinen Inertgases kann eine sauerstoffabgereicherte Atmosphäre verwendet werden.

„Sauerstoffabgereichert“ bedeutet, daß der Gehalt der Atmosphäre an Sauerstoff geringer ist als der Sauerstoffgehalt von Luft (20,95 Vol.-%). Vorzugsweise liegt der maximale Gehalt der sauerstoffabgereicherten Atmosphäre bei 18, bevorzugt 16, besonders bevorzugt 14, ganz besonders bevorzugt 10 und insbesondere 6,0 Vol.-%. Vorzugsweise liegt der minimale Gehalt an Sauerstoff bei 0,1, bevorzugt 0,5, besonders bevorzugt 1,0, ganz besonders bevorzugt 1,5 und insbesondere 2,0 Vol.-%.

Die sauerstoffabgereicherte Atmosphäre kann in unterschiedlicher Weise bereitgestellt werden. Beispielsweise kann ein entsprechendes Gasgemisch hergestellt und in Druckflaschen zur Verfügung gestellt werden. Vorzugsweise wird die Abreicherung erzielt, indem man mindestens ein Inertgas in den jeweils erforderlichen Mengen in das über der Oberfläche der zu härtenden Dual-Cure-Schichten befindliche Luftpolster einbringt. Der Sauerstoffgehalt der über der betreffenden Oberfläche befindlichen Atmosphäre kann mit Hilfe üblicher und bekannter Methoden und Vorrichtungen zur Bestimmung von elementarem Sauerstoff kontinuierlich gemessen und ggf. automatisch auf den erwünschten Wert eingestellt werden.

Unter Inertgas wird ein Gas verstanden, das unter den angewandten Härtungsbedingungen durch die aktinische Strahlung nicht zersetzt wird,

die Härtung nicht inhibiert und/oder nicht mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff reagiert. Vorzugsweise werden Stickstoff, Kohlendioxid, Helium, Neon oder Argon, insbesondere Stickstoff und/oder Kohlendioxid, verwendet.

5

Die vorstehend beschriebenen Verfahren und Vorrichtung der Applikation und Härtung können auch bei nicht erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, wie Elektrotauchlacke, Füller oder Basislacke, eingesetzt werden, die zusammen mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen zur Herstellung von mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder effektegebenden Mehrschichtlackierungen angewandt werden.

10

Beispiele geeigneter Elektrotauchlacke sowie ggf. von Naß-in-naß-Verfahren werden in der japanischen Patentanmeldung 1975-142501 (japanische Offenlegungsschrift JP 52-065534 A 2, Chemical Abstracts Referat Nr. 87: 137427) oder den Patentschriften und -anmeldungen US 4,375,498 A 1, US 4,537,926 A 1, US 4,761,212 A 1, EP 0 529 335 A 1, DE 41 25 459 A 1, EP 0 595 186 A 1, EP 0 074 634 A 1, EP 0 505 445 A 1, DE 42 35 778 A 1, EP 0 646 420 A 1, EP 0 639 660 A 1, EP 0 817 648 A 1, DE 195 12 017 C 1, EP 0 192 113 A 2, DE 41 26 476 A 1 oder WO 98/07794 beschrieben.

20

Geeignete Füller, insbesondere wäßrige Füller, die auch als Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten bezeichnet werden, sind aus den Patentschriften und -anmeldungen US 4,537,926 A 1, EP 0 529 335 A 1, EP 0 595 186 A 1, EP 0 639 660 A 1, DE 44 38 504 A 1, DE 43 37 961 A 1, WO 89/10387, US 4,450,200 A 1, US 4,614,683 A 1 oder WO 490/26827 bekannt.

30

Geeignete Basislacke, insbesondere Wasserbasislacke, sind aus den Patentanmeldungen EP 0 089 497 A 1, EP 0 256 540 A 1, EP 0 260 447 A 1, EP 0 297 576 A 1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A 1, EP 0 228 003 A 1, EP 0 397 806 A 1, EP 0 574 417 A 1, EP 0 531 510 A 1, EP 0 581 211 A 1, EP 0 708 788 A 1, EP 0 593 454 A 1, DE-A-43 28 092 A 1, EP 0 299 148 A 1, EP 0 394 737 A 1, EP 0 590 484 A 1, EP 0 234 362 A 1, EP 0 234 361 A 1, EP 0 543 817 A 1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A 1, EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A 1, EP 0 649 865 A 1, EP 0 536 712 A 1, EP 0 596 460 A 1, EP 0 596 461 A 1, EP 0 584 818 A 1, EP 0 669 356 A 1, EP 0 634 431 A 1, EP 0 678 536 A 1, EP 0 354 261 A 1, EP 0 424 705 A 1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A 1 oder EP 0 817 684, Spalte 5, Zeilen 31 bis 45, bekannt.

10

Vorzugsweise liegen die Schichtdicken der erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Beschichtungen in den üblicherweise angewandten Bereichen:

15

Elektrotauchlackierung:

Vorzugsweise 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 50 und insbesondere 15 bis 40 µm;

20

Füllerlackierung:

Vorzugsweise 20 bis 150, bevorzugt 25 bis 100 und insbesondere 30 bis 80 µm;

25

Basislackierung:

Vorzugsweise 5 bis 30, bevorzugt 7,5 bis 25 und insbesondere 10 bis 20 µm;

Undecklackierung:

30

Vorzugsweise 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 50 und insbesondere 15 bis 40 μm ;

Klarlackierung:

5 Vorzugsweise 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 80 und insbesondere 20 bis 70 μm ;

Die erhaltenen erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen, farb- und/oder effektgebenden Lackierungen und Klarlackierungen sind einfach herzustellen und weisen hervorragende optische Eigenschaften auf. Insbesondere sind sie frei von Trübungen und Inhomogenitäten. Sie weisen einen sehr guten Reflow-Verhalten und eine hervorragende Kratzfestigkeit auf.

15 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe ist, daß sie auch in den Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate, wie Karosserien, Radiatoren oder elektrische Wickelgüter, auch ohne optimale, insbesondere vollständige Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung Beschichtungen liefern, deren anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil an das der Beschichtungen außerhalb der Schattenzonen zumindest heranreicht. Dadurch werden die in den Schattenzonen befindlichen Beschichtungen auch nicht mehr leicht durch mechanische und/oder chemische Einwirkung geschädigt, was beispielsweise in der Linie beim Einbau weiterer Bestandteile von Kraftfahrzeugen in die beschichteten Karosserien eintreten kann.

25 Vor allem aber zeichnen sich die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen durch eine hervorragende Überbrennstabilität, Vergilbungsstabilität und

Beständigkeit gegenüber Feuchtebelastung aus. Hervorzuheben ist ihre hohe Oberflächenhärte, weswegen die erfindungsgemäßen Beschichtungen problemlos geschliffen, poliert und geschwabbelt werden können.

5 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können aber auch als Klebstoffe und Dichtungsmassen zur Herstellung erfindungsgemäßer Klebschichten und Dichtungen verwendet werden und dienen dem Beschichten, Verkleben und/oder Abdichten von grundierten oder ungrundierten Substraten aus Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Textil, Leder, Natur- und Kunststein, Beton, Zement oder Verbunden dieser Materialien.

10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen können daher für das Lackieren, Verkleben und Abdichten von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln sowie für das Lackieren, Verkleben und Abdichten im Rahmen der industriellen Lackierung von Kleinteilen, Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware mit großem Erfolg verwendet werden.

Die Substrate können grundiert sein.

15 Im Falle von Kunststoffen können übliche und bekannte Primerschichten oder Haftschichten als Grundierungen angewandt werden oder die Kunststoffoberflächen können durch Beflammen oder Ätzen mit reaktiven Verbindungen wie Fluor haftfest ausgerüstet sein.

20 Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate, insbesondere Metallen, können Primer als Grundierungen verwendet werden, wie sie in Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998,

„Primer“, Seite 473, „Wash Primer“, Seite 618, oder „Fertigungsbeschichtung“, Seite 230, beschrieben werden.

Bei elektrisch leitfähigen Substraten auf der Basis von Aluminium wird als
5 Grundierung vorzugsweise eine durch anodische Oxidation erzeugte Aluminiumoxidschicht verwendet

Wegen der hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen sind
10 die Substrate, die hiermit beschichtet, verklebt und/oder abgedichtet sind, von besonders langer Gebrauchsdauer und daher für die Anwender wirtschaftlich, ökologisch und technisch besonders wertvoll.

Beispiele

15

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines thermisch härtbaren Bindemittels

20 In einem geeigneten Reaktor, ausgerüstet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomernmischung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinführungsrohr, Thermometer, Heizung und Rückflußkühler, wurde 650 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172 °C eingewogen. Das Lösemittel
25 wurde auf 140 °C erhitzt. Hiernach wurden eine Monomernmischung aus 652 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 383 Gewichtsteilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 143 Gewichtsteilen Styrol, 212 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 21 Gewichtsteile Acrylsäure innerhalb von vier Stunden und eine Initiatorlösung aus 113 Gewichtsteilen des
30 aromatischen Lösemittels und 113 Gewichtsteilen tert-Butylperäthylhexanoat innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in die

Vorlage zudosiert. Mit der Dosierung der Monomernmischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die resultierende Reaktionsmischung während
5 weiterer zwei Stunden auf 140 °C unter Rühren erhitzt und anschließend wurde mit einem Gemisch aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnt. Die resultierende Lösung wies einen Feststoffgehalt von 85 Gew.-%, bestimmt in einem Umluftofen (eine Stunde/130 °C) und eine Säurezahl von 15 mg KOH/g Festkörper auf.

10

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung einer erfindungsgemäß zu verwendenden Nanopartikel-Paste (B)

15

Die Nanopartikel-Paste (B) wurde durch Vermischen von 1.050 Gewichtsteilen der Bindemittelösung (A) des Herstellbeispiels 1, 225 Gewichtsteilen Butylacetat und 300 Gewichtsteilen Aerosil ® VP R 7200, fünfminütigem Vordispersieren der resultierenden Mischung bei 2.500 U/min in einem Labordissolver und 30minütigem Anreiben der Vordispersen in einer Perlmühle (Laborrührwerksmühle der Firma Vollrath mit 2 mm-Perlen) bis zu einem Grindometerwert von 10 µm hergestellt

Beispiel 1

25

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Klarlacks

Der Dual-Cure-Klarlack wurde durch das Vermischen der in der Tabelle angegebenen Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden
30 Mischung hergestellt. Die Nanopartikel-Paste (B) wurde dem Stammlack am Schluß zugesetzt.

| | |
|--|-------|
| Butylacetat | 23,05 |
| Solventhaphtha ® | 10,8 |
| Summe: | 100 |
| 5. <u>Vernetzungsmittelkomponente (C):</u> | |
| Summe: | 38,28 |

10. Vernetzungsmittel (C1):
 Isocyanatoacrylat Roskydal ® UA VPLS 2337 der
 Firma Bayer AG (Basis: Trimeres Hexamethylen-
 diisocyanat; Gehalt an Isocyanatgruppen: 12 Gew.-%) 27,84

15. Vernetzungsmittel (C2):
 Isocyanatoacrylat auf der Basis des Trimeren
 von Isophorondiisocyanat (70,5 %ig in Butylacetat;
 Viskosität: 1.500 mPas; Gehalt an
 Isocyanatgruppen: 6,7 Gew.-%; hergestellt analog
 20 Beispiel 1 der EP 0 928 800 A 1) 6,96

Verdüner 3,48

25 Der Dual-Cure-Klarlack wies eine vorteilhaft lange Topfzeit
 (Verarbeitungszeit) auf.

Beispiel 2

30 Die Herstellung einer schwarzen und einer weißen
 erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung

Tabelle: Die stofflichen Zusammensetzungen des Dual-Cure-

| Bestandteil | Klarlacks | Gewichtsteile |
|-------------|-----------|---------------|
|-------------|-----------|---------------|

Stammlack:

10

Bestandteil (A):
 Methacrylatcopolymerisat des Herstellbeispiels 1 27,17

Bestandteil (B):

15 Nanopartikel-Paste des Herstellbeispiels 2 13,1

Bestandteil (C):

Dipentaerythritpentaacrylat 20

Bestandteile (D):

20 Irgacure ® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der
 Firma Ciba Specialty Chemicals) 2,0

Genocure ® MBF (handelsüblicher Photoinitiator der
 Firma Rahn)

25 Lucirin ® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der
 Firma BASF AG) 0,5

Bestandteile (E):

UV-Absorber (substituiertes Hydroxyphenyltriazin) 1,0

30 HALS (N-Methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinylfester) 1,0

Byk ® 306 der Firma Byk Chemie) 0,4

Für das Beispiel 2 wurde der Klarlack des Beispiels 1 verwendet.

- 5 Zur Herstellung der schwarzen Mehrschichtlackierung wurden Stahltafeln nacheinander mit einer kathodisch abgeschliffenen und während 20 Minuten bei 170 °C eingebrannten Elektrotauchlackierung einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet. Anschließend wurden die Stahltafeln mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Wasserfüller von BASF Coatings AG, wie er üblicherweise für Kunststoffsubstrate verwendet wird, beschichtet. Die resultierende Füllerschicht wurde während 30 Minuten bei 90 °C eingebrannt, so daß eine Trockenschichtdicke von 35 bis 40 µm resultierte. Hiernach wurde ein handelsüblicher schwarzer Wasserbasislack von BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 12 bis 15 µm appliziert, wonach die resultierenden Wasserbasislackschichten während zehn Minuten bei 80 °C abgeleitet wurden. Anschließend wurde der Klarlack 1 mit einer Schichtdicke von 40 bis 45 µm in einem Kreuzgang mit einer Fließbecherpistole pneumatisch appliziert. Die Härtung der Wasserbasislackschichten und der Klarlackschichten erfolgte während 5 Minuten bei Raumtemperatur, während 10 Minuten bei 80 °C, gefolgt von einer Bestrahlung mit UV-Licht einer Dosis von 1.500 mJ/cm², und abschließend während 20 Minuten bei 140 °C.

- 25 Die Mehrschichtlackierung wies, was Glanz, Härte und Kratzfestigkeit betraf, ein sehr gutes Eigenschaftsprofil auf.

Sie war sehr brillant und wies einen Glanz (20 °) nach DIN 67530 von 89,3 auf. Die Mikroindringhärte (Universalhärte bei 25,6 mN, Fischerscope 100V mit Diamantenpyramide nach Vickers) lag bei 119,1.

30

Die Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Sandtests (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 9, Zellen 1 bis 63) anhand der vorstehend beschriebenen Prüflechte beurteilt. Der Glanzverlust lag bei 10,8 Einheiten (20°). Das Reflow-Verhalten war sehr gut.

5

Bei dem in der Fachwelt bekannten MB-Gradientenofentest zeigten sich erste Beschädigungen der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen durch Schwefelsäure erst ab einer Temperatur von 51 °C, durch Baumharz erst ab 55 °C und durch deionisiertes Wasser erst ab 61 °C. Auch die Etch-Beständigkeit war hervorragend.

10

Die Mehrschichtlackierung 2 wies einen sehr guten Verlauf und eine von Störungen freie Oberfläche ohne Kocher auf.

15

Die Zwischenschichthaftung war - auch nach der Belastung im Schwitzwasserkonstantklima (SSK) - sehr gut (Glitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409: GT0-1).

20

Zur Prüfung der Vergilbungsbeständigkeit (und der Überbrannstabilität) wurde in der vorstehend beschriebenen Weise eine Mehrschichtlackierung mit einem weißen Wasserbasislack hergestellt.

25

Die resultierende Mehrschichtlackierung wurde farbmetrisch vermessen. Sie wies nach dem Einbrennen einen b-Wert (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Stuttgart, New York, 1998, „CIELAB-Farbstandsformel“, Seiten 114 und 115) von nur 0,5 auf.

30

Wurden die weiße Mehrschichtlackierung bei ihrer Herstellung bei 155 °C, bei 170 °C und bei 185 °C jeweils während 30 min überbrannt, stieg der b-Wert nur auf 2,1, 3,9 und 7,1, was die hohe Vergilbungsstabilität untermauerte.

S eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung;

L mindestens zwei verbindende organische verknüpfende Gruppe;

X unabhängig voneinander Sauerstoffatom, Schwefelatom oder >NR¹, mit R¹ = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;

M Metallatom;

R einbindiger organischer Rest;

o eine ganze Zahl von 1 bis 5;

m 3 oder 4;

n für m = 3, 1 oder 2 und

n für m = 4, 1, 2 oder 3;

modifiziert worden sind.

2. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sein Gehalt an Nanopartikeln (B), bezogen auf seinen Festkörper, bei 0,1 bis 20 Gew.-% liegt.

3. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff-

Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe und ihre Verwendung

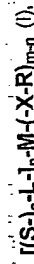
Patentansprüche

1. Thermisch sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe, enthaltend

(A) mindestens ein Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammarartig aufgebauten Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren;

und

(B) Nanopartikel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nanopartikeln, die mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel !:



worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen, ausgewählt werden:

- 5 4. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen („Doppelbindungen“) sind.

- 10 5. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven funktionellen Gruppen S, aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinyl ether-, Vinylolester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, ausgewählt werden.

- 20 6. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen S Methacrylatgruppen sind.

7. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß X für ein Sauerstoffatom steht.

- 25 8. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß M für Silizium steht.

9. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Variable R für Methyl-, Ethyl-, Propyl und n-Butyl steht.

10. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Variable L Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen oder Octamethylen, insbesondere Trimethylen, bedeutet.

5

11. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß für $m = 3$ oder 4 ; n gleich 1 ist.

- 10 12. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung Methacryloxypropyltrimethylsiloxan ist.

- 15 13. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel (B) aus der Gruppe, bestehend aus Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Zirkonoxid und der Polysäuren und Heteropolysäuren von Übergangsmetallen, vorzugsweise von Molybdän und Wolfram, mit einer Primärpartikelgröße < 50 nm, ausgewählt werden.

20

14. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Nanopartikel (B) auf Basis von Siliziumdioxid ausgewählt werden.

25

15. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel (B) auf Basis von Siliziumdioxid hydrophile pyrogene Siliziumdioxidpartikel sind.

- 30 16. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel (A) aus der Gruppe,

bestehend aus (Meth)Acrylatopolymerisaten, die eine OH-Zahl von 100 bis 220 mg KOH/g, eine Glasübergangstemperatur von -35 bis +60°C, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 10.000 Dalton und ein massenmittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 40.000 Dalton aufweisen und die eine der OH-Zahl entsprechende Menge an hydroxygruppenhaltigen, olefinisch ungesättigten Monomeren (a) einpolymerisiert enthalten, wovon

(a1) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die hydroxygruppenhaltigen Monomeren (a), aus der Gruppe, bestehend aus 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat, und

(a2) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die hydroxygruppenhaltigen Monomeren (a), aus der Gruppe, bestehend aus sonstigen hydroxygruppenhaltigen, olefinisch ungesättigten Monomeren,

ausgewählt werden.

17. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylate (a1) aus der Gruppe, bestehend aus 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl- oder 2-n-Butyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat, ausgewählt werden.

18. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß 2-Methyl-1,3-diol-mono(meth)acrylat (a1) verwendet wird.

19. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe noch mindestens

einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus niedermolekularen und oligomeren und polymeren, von den (Meth)Acrylatopolymerisaten (A) verschiedenen Verbindungen (C), die im statistischen Mittel

(i) mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe, die mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen können, und/oder

(ii) mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung

Im Molekül aufweisen, enthalten.

20. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, mindestens eines Photoinitiators (D) enthalten.

21. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe mindestens einen Zusatzstoff (E), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch härtbaren, von den Bindemitteln (A) verschiedenen Bindemitteln; thermisch härtbaren Reaktivverdünnern; molekulardispers löslichen Farbstoffen; Lichtschutzmitteln, wie UV-Absorber und reversible Radikalfänger (HALS); Antioxidantien; niedrig- und hochsiedenden ("lange") organischen Lösemitteln; Entlüftungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Slipadditiven; Polymerisationsinhibitoren; Katalysatoren für die thermische Vernetzung; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; filmbildenden Hilfsmitteln; Rheologiehilfsmitteln, wie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|--|--|
| <p> Application No PCT/EP 02/08983 </p> | <p> and Application No PCT/EP 02/08983 </p> |
|--|--|

| | | | |
|--|--|--|--|
| CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D 00 C09D 00 C09D 00 C09D 00 | | According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | |
| FIELD OF SEARCH Main document classification (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D A55X | | B. FIELD OF SEARCH Main document classification (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D A55X | |
| Documentation searched other than relevant documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search criteria used) EPO-Internal | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | D. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages |
| X | WO 97 16479 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ; MENNIS, MARTIN (DE); KRUG, HERBERT (DE);) 9 May 1997 (1997-05-09) claims 1, 11, 12, 23 | X | WO 97 16479 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ; MENNIS, MARTIN (DE); KRUG, HERBERT (DE);) 9 May 1997 (1997-05-09) claims 1, 11, 12, 23 |
| X | WO 98 51747 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ; MUELLER, PETER (DE); SEPEUR, STEFAN (DE);) 19 November 1998 (1998-11-19) claim 11; example 5 | X | WO 98 51747 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ; MUELLER, PETER (DE); SEPEUR, STEFAN (DE);) 19 November 1998 (1998-11-19) claim 11; example 5 |
| X | WO 00 22039 A (HARTMANN, EBERHARD ; HALLER HEINZ (DE); MEHNERT, REINER (DE); GLAESSEL) 20 April 2000 (2000-04-20) claim 14; examples | X | WO 00 22039 A (HARTMANN, EBERHARD ; HALLER HEINZ (DE); MEHNERT, REINER (DE); GLAESSEL) 20 April 2000 (2000-04-20) claim 14; examples |
| P, X | EP 1 195 416 A (DEGUSSA) 10 April 2002 (2002-04-10) claims 20-26 | P, X | EP 1 195 416 A (DEGUSSA) 10 April 2002 (2002-04-10) claims 20-26 |
| Further documents are listed in the continuation of box C. | | Further documents are listed in the continuation of box C. | |
| Special categories of cited documents: | | Special categories of cited documents: | |
| * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | | * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | | "E" earlier document but published on or after the international filing date | |
| "L" document which may throw doubts on priority, validity or novelty of the invention, or which may be the basis of another claim or other special reason (see specification) | | "L" document which may throw doubts on priority, validity or novelty of the invention, or which may be the basis of another claim or other special reason (see specification) | |
| "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means | | "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |
| Patent family members are listed in annex. | | Patent family members are listed in annex. | |
| "T" later document published after the international filing date, of priority date not later than the priority date of the invention, which substantiates the principle or theory underlying the invention | | "T" later document published after the international filing date, of priority date not later than the priority date of the invention, which substantiates the principle or theory underlying the invention | |
| "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered also when the document is taken alone | | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered also when the document is taken alone | |
| "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone | | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone | |
| "G" document constituting background art to a person skilled in the art | | "G" document constituting background art to a person skilled in the art | |
| Date of mailing of the international search report | | Date of mailing of the international search report | |
| 12/12/2002 | | 12/12/2002 | |
| Authorized officer | | Authorized officer | |
| Schueler, D | | Schueler, D | |

Environ PCT/US81/210 (second sheet) (July 1982)

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Initia
PCT/EP 02/08983

| C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | |
|--|--|
| Category | Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages |
| P, X | EP 1 195 417 A (DEGUSSA) 10 April 2002 (2002-04-10) paragraph '0044'; claims 22-24 |
| P, X | EP 1 199 335 A (DEGUSSA) 24 April 2002 (2002-04-24) claims; examples |
| P, X | EP 1 199 336 A (DEGUSSA) 24 April 2002 (2002-04-24) claims; examples |

Relevant to claim No.

1-12

1-12

1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 02/08983

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(e) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos. _____
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:2. ☒ Claims Nos. 13-15 23-25
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See supplemental sheet Additional Matter PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos. _____
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(e).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos. _____.4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos. _____.Remarks on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
EP02/08983

Continuation of 1.2

Claims: 13-15 and 23-25

The current Claims 13-15 relate to a product that is defined by the following parameter:

P1: "primary particle size"

The current Claims 1-12 and 16-22 relate to a product that is defined by the following parameter:

P2: "nanoparticle" with no indication of objectively determinable dimensional information.

The use of parameters P1 and P2 in the given context must appear as lacking in clarity (PCT Article 6). It is impossible to compare the parameters selected by the applicant with the relevant prior art disclosure.

The current Claims 23-25 relate to a product that is defined solely by the term "coating material", without reference to the preceding claims and/or the description. Such a formulation in the given context must appear as lacking in clarity (PCT Article 6).

The lack of clarity is such that it makes it impossible to carry out a meaningful, complete search. The search was therefore limited to the clearly defined parts as mentioned on page 7 of the description, that is to nanoparticles of a primary particle size under 50 nm in combination with a binder.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority

the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

INTERNATIONAL PATENT CLASSIFICATION (IPC) CLASS

Int. Cl. Application No.
PCT/EP 02/08983

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member (s) | Publication date |
|--|------------------|---|--|
| WO 9716479 | A 09-05-1997 | DE 19540623 A1 AU 7496096 A WO 9716479 A1 | 07-05-1997 22-05-1997 09-05-1997 |
| WO 9851747 | A 19-11-1998 | DE 19719948 A1 DE 19746885 A1 AU 7654598 A WO 9851747 A1 JP 0981583 A1 JP 2001526719 T TR 9902788 T2 US 6291070 B1 | 19-11-1998 24-06-1999 08-12-1998 19-11-1998 01-03-2000 18-12-2001 21-02-2000 18-09-2001 |
| WO 0022039 | A 20-04-2000 | DE 19846659 A1 CA 2346779 A1 WO 0022039 A1 EP 1119589 A1 | 20-04-2000 20-04-2000 20-04-2000 01-08-2001 |
| EP 1195416 | A 10-04-2002 | DE 10100633 A1 EP 1195416 A2 JP 2002265870 A US 2002098243 A1 | 20-06-2002 10-04-2002 18-09-2002 25-07-2002 |
| EP 1195417 | A 10-04-2002 | DE 10049628 A1 DE 10100631 A1 EP 1195417 A2 JP 2002235019 A US 2002094439 A1 | 11-04-2002 20-06-2002 10-04-2002 23-08-2002 18-07-2002 |
| EP 1199335 | A 24-04-2002 | EP 1199335 A1 JP 2002194246 A US 2002077407 A1 | 24-04-2002 10-07-2002 20-06-2002 |
| EP 1199336 | A 24-04-2002 | EP 1199336 A1 JP 2002179946 A US 2002077388 A1 | 24-04-2002 26-06-2002 20-06-2002 |

Form PCT/ISA/210 (Latest version) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte des Aktenzeichen
PCT/EP 02/08983

[illegible]

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte des Aktenzeichen
PCT/EP 02/08983

| | | | |
|---|---|--|--|
| INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT | | Nr. des Aktenzeichens PCT/EP 02/08983 | |
| A. KLASSEIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09D4/00 C09J14/00 | | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | | |
| B. FRECHERHERTE GEBIETE Recherchenanforderung (Recherchenanforderungssymbole) IPK 7 C09D A55X | | | |
| Recherchenober- oder nach zum Musterprüfungsgebende Veröffentlichungen, soweit diese unter der rechtlichen Gebühre fallen | | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchgattung) EPO-Internal | | | |
| C. ALS WESSENTLICH ANZUGEBEHENDE UNTERLAGEN Kopie(n) der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | | Blatt, Anspruch Nr. | |
| X | WO 97 16479 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;MENNIG MARTIN (DE); KRUG HERBERT (DE); 9. Mai 1997 (1997-05-09) Ansprüche 1,11,12,23 | 1 | |
| X | WO 98 51747 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;MUELLER PETER (DE); SEPEUR STEFAN (DE); 19. November 1998 (1998-11-19) Anspruch 11; Beispiel 5 | 1 | |
| X | WO 00 22039 A (HARTMANN EBERHARD ;HALLER HEJNZ (DE); MEHRT REYNER (DE); GLAESSEL 20. April 2000 (2000-04-20) Ansprüche 14; Beispiele 1 | 1-12, 20 | |
| P, X | EP 1 195 416 A (DEGUSSA) 10. April 2002 (2002-04-10) Ansprüche 20-26 | 1-12 | |
| D. WEITERE VERÖFFENTLICHUNGEN SIND DER FORSCHUNG VON FELD C zu | | Siehe Anhang Patentfalls | |
| 1. Sämtliche Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" : die den allgemeinen Stand der Technik definieren, aber nicht das Besondere beanspruchen zuweisen ist "E" : dieses Dokument, das jedoch ein oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "G" : Veröffentlichung, die gegenwärtig in der internationalen Recherche andern im Recherchenbereich genannten Veröffentlichungsbereich einer Art oder die aus einem anderen beanspruchten Grund angegeben in (ein "O" : Veröffentlichung, die sich auf eine rechtliche Offenbarung, eine Bauart, eine Auslegung oder andere Maßnahmen bezieht "P" : Veröffentlichung, die für die internationale Recherche dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | | 1. Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem nachfolgenden Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und die Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Erfindung im Hinblick auf eine andere Kategorie der Veröffentlichung vom allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend beurteilt werden 2. Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die eine wissenschaftliche Entdeckung enthält, die die Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Erfindung im Hinblick auf eine andere Kategorie der Veröffentlichung vom allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend beurteilt werden 3. Veröffentlichung, die die Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Erfindung im Hinblick auf eine andere Kategorie der Veröffentlichung vom allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend beurteilt werden 4. Veröffentlichung, die die Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Erfindung im Hinblick auf eine andere Kategorie der Veröffentlichung vom allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend beurteilt werden | |
| Datum des Abschusses der internationalen Recherche | | Abendeckende der internationalen Recherchenfortschritte | |
| 27. November 2002 | | 12/12/2002 | |
| Name und Postanschrift der internationalen Rechercheanstalt Europäische Patentamt, P.O. Box 5181, Pöschelstr. 2 Tel. (+31-70) 340-300, Fax (+31-70) 340-301 Fax (+31-70) 340-3010 | | Benötigliche Bezeichnung Schueler, D | |

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 02 08983**

WEITERE ANGABEN

[illegible]

Ansprüche Nr.: 13-15 23-25

21. $\frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} + \frac{1}{2} \ln \frac{1+y}{1-y}$

Die geltenden Patentansprüche 1-12, 16-22 sind auf ein Produkt zu beziehen, das mittels folgendem Parameter definiert wird:

p2: "Nanopartikel" ohne Angabe einer objektiv nachvollziehbaren Größenangabe

die vom Anmelden ausgelassen Parameter mit dem zu vergleichen was der

1000

Recherche unmöglich macht. Daher wurde die Recherche beschränkt auf die deutlich definierten Teile wie sie in der Beschreibung auf Seite 7

nm in Kombination mit einem Bindemittel.

Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung

für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Anmeldungsnummer gehören

| In Recherchebericht ergriffenes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglieder der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung | PCT/EP 02/08983 | |
|---|--|-------------------------------|---|--|-----------------|--|
| WO 9716479 A | | 09-05-1997 | DE 19540623 A1 AU 7496096 A WO 9716479 A1 | 07-05-1997 22-05-1997 09-05-1997 | 1997 | |
| WO 9851747 A | | 19-11-1998 | DE 19719948 A1 DE 19746885 A1 AU 7654598 A WO 9851747 A1 EP 0981583 A1 JP 2001526719 T TR 9902788 T2 US 6291070 B1 | 19-11-1998 24-06-1999 08-12-1998 19-11-1998 01-03-2000 18-12-2001 21-02-2000 18-09-2001 | 1998 | |
| WO 0022039 A | | 20-04-2000 | DE 19846659 A1 CA 2346779 A1 WO 0022039 A1 EP 1119589 A1 | 20-04-2000 20-04-2000 20-04-2000 01-08-2001 | 2000 | |
| EP 1195416 A | | 10-04-2002 | DE 10100633 A1 EP 1195416 A2 JP 2002265870 A US 2002098243 A1 | 20-06-2002 10-04-2002 18-09-2002 25-07-2002 | 2002 | |
| EP 1195417 A | | 10-04-2002 | DE 10049628 A1 DE 10100631 A1 EP 1195417 A2 JP 2002235019 A US 2002094439 A1 | 11-04-2002 20-06-2002 10-04-2002 23-08-2002 18-07-2002 | 2002 | |
| EP 1199335 A | | 24-04-2002 | EP 1199335 A1 JP 2002194246 A US 2002077407 A1 | 24-04-2002 10-07-2002 20-06-2002 | 2002 | |
| EP 1199336 A | | 24-04-2002 | EP 1199336 A1 JP 2002179946 A US 2002077388 A1 | 24-04-2002 26-06-2002 20-06-2002 | 2002 | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.